

L6 ANSWER 13 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS

Full-text

AN 116:162099 HCA
 TI Aromatic nonlinear optical material containing solid solution of
 carboxylic acid and cyanoamine
 IN Takeya, Yutaka
 PA Teijin Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
 CODEN: JHOXAF
 DT Patent
 LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 03259126	A2	19911119	JP 1990-56415	19900309

OS MARPAT 116:162099

AB The material consists of a solid soln. of carboxylic acid
 XX1Z(CH:CH)nCH:C(CO2H)CN [n = 0-2; Z = C5-14 arom. group; X, X1 = R10,
 NR2R3, SR4, CN, NO2, CO2R5, OCOR6, CONR7R8, N(R9)COR10, R11; R1-11 = C1-8
 hydrocarbon group, H] and arom. cyanoamine NH2Z1(Z2m)CN (Z1 = C6-12 arom.
 group; Z2 = halo, H; m = 1-8). A material contg. 2-cyano-5-(4-
 methoxyphenyl)-2,4-pentadienonic acid and p-cyanoaniline showed high 2nd
 harmonic generation.

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-259126

(5) Int. Cl. ⁵

G 02 F 1/35

識別記号

504

社内整理番号

7246-2K

④公開 平成3年(1991)11月19日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

④発明の名称 新規な芳香族非線形光学材料

②特 願 平2-56415

出願 平 2(1990)3月9日

⑦發明者竹谷

豐

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研
究センター内

⑦出 願 人

帝人株式会社

⑦代理人

弁理士 白井 重隆

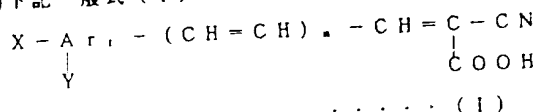
明 細 書

1. 発明の名称

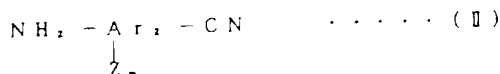
新規な芳香族非線形光学材料

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式 (1)



(式中、 n は0、1または2を、 Ar_1 は炭素数5~14の芳香族基を、 X 、 Y は同一または異なり、 R_1 、 $-O-$ で表されるエーテル基、 $-N(R_2)R_3$ で表されるアミノ基、 $-SR_4$ で表されるチオエーテル基、ソアノ基、ニトロ基、 $-COOR_5$ 、 $-OCOR_6$ で表されるエステル基、 $-CON(R_7)R_8$ 、 $-N(R_9)COR_{10}$ で表されるアミド基、 $-R_{11}$ で表される炭化水素基からなる群から選ばれる官能基を示し、ここで R_1 、 $-R_{11}$ は同一または異なり、炭素数1~8の炭化水素基、または水素原子を示す)
で表されるカルボン酸と、一般式(II)



(式中、Ar₁は炭素数6～12の芳香族基を、Zはハロゲン原子または水素原子を、mは1～8の整数を表す)

で表される芳香族シアノアミンとの固溶体からなることを特徴とする新規な芳香族非線形光学材料。

(2) 芳香族シアノアミンのアミノ基とシアノ基とが相互にパラ位またはペリ位に置換されており、ハロゲン原子が塩素原子またはフッ素原子である請求項1記載の新規な芳香族非線形光学材料。

(3) 芳香族シアノアミンが *p*-シアノアニリンまたはテトラフルオロ-*p*-シアノアニリンである請求項1記載の新規な芳香族非線形光学材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、非線形光学材料に関し、さらに詳細には大きな二次の非線形光学物性を有する有機芳香族系材料に関する。

〔従来の技術〕

非線形光学効果とは、例えばレーザー光のような強い光電場を物質に印加した場合、その物質の電気分極応答が印加電界の大きさの単に一次に比例する関係から、印加電場の大きさの二次以上の高次の効果が表れることをいう。

二次の非線形光学効果には、入射光の波長を $1/2$ の波長変換する第2高調波発生、1種類の波長の光を2種類の光に変換させるパラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合などがある。これらの諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、将来的には、光データ処理、情報処理または光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として使用される可能性がある。一般に、この分野においては、 LiNbO_3 を中心に、無機材料が研究検討されているが、無機材料は、その性能指数があまり大きくないこと、応答速度が小さい、形態加工性が良くない、吸湿性が大きい、安定性が低いなどの

ないという問題があった。

一般に、第2高調波発生能は、分子内での分極が大きく、かつその分極の寄与が大きくなる長い共役系ほど大きくなるが、逆に共役長さが長くなると吸収波長は、長波長側に移り、入射光の $1/2$ 波長に対応することが起こる。その際、発生する第2高調波を吸収し、屈折率の変化する光損傷や、化学的に変性、あるいは熱エネルギーの吸収により燃焼することがある。従って、単純に共役長さを延長することは有利でないことが多い。

例えば、下記式(1)で表されるようなカルボキシル基、シアノ基のごとく電子吸引性の大きい基と、さらにベンゼン環に種々の置換基を導入することで分子分極を増大させた化合物は、環内の電子配置の移動効果の結果、大きな非線形性が期待されるが、実際にはその分子分極の大きさのために反転対称中心を有する構造となり、第2高調波の発生が観測されないことが多い。一般に、結晶構造を制御することは、困難な技術であり、特に対称中心を崩すような結晶系を作成するのは難

難点から所望の光学素子を形成する上に大きな困難を伴う欠点があった。

近年、これらの無機材料に対して、有機材料の検討が盛んに試みられるようになってきた。

これは、有機物の応答が主として、 π 電子系の分極に準拠するので、非線形光学効果が大きく、かつ応答速度も大きいためであることが確かめられ、報告されている。例えば、エイシーエスシンポジウムシリーズ、233巻(ACS Symposium Series 第233巻、1983)に数多くの報告例がなされている。

本発明で問題とする二次の非線形光学特性は、3階のテンソルであるので、分子または結晶で対象中心が存在すると顕在化しない。この理由のために、有機物では、分子のレベルでは大きな分子非線形感受率を有していても、固体化、結晶化の段階ではその大きい非線形感受率を発現させる背景となる分極の効果のゆえにより安定な中心対称のある構造が優先的に形成され、このために光学素子として二次の非線形光学効果が全く発現され

しい。

この困難を克服するために、本発明者は、先に光学活性のキラル構造を利用する発明を出願し(特願昭63-72080号明細書、特願昭63-720821号明細書)、分子レベルでの非線形感受率をそのまま結晶構造に発現させることに成功している。

一方、高い二次の非線形光学特性を有する代表的な材料として、2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)がある。この化合物は、本来大きい分子非線形感受率を有するp-ニトロアニリンが、分極効果で結晶化に際して、反転対称中心を形成するために、メチル基を導入することでこの形成を抑制するために開発された材料である。p-ニトロアニリンそのものが反転対称中心のない構造を取り得れば、新規に合成する必然性がないばかりか、分極効率の高い単純な構造の効果を充分に発現させることが可能となり、工業的意義は大きいものと考えられる。

一方、このような分極構造を有しながら、その

構造の対称性のために、本来、分子の偶極矩は消滅する。しかし、分子の構造が非対称な場合、偶極矩が発現する。偶極矩が発現する化合物として、ニトロ基の代わりに同じ電子吸引性基であるシアノ基を有する例えば

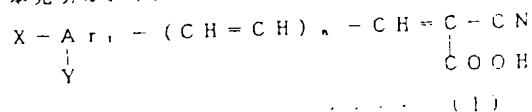
-シアノアニリンで表される化合物群が存在する。これらの化合物も、その分子オーダーでの非線形分極性が発現できれば材料の特異性の観点、成形加工の容易さなど、工業的意義は大きい。

(發明が解決しようとする課題)

本発明は、種々の非線形光学素子のための二次の非線形発生能を増大させた、 P -シアノアニリン系化学構造を有する材料の反転対称性のない結晶性化合物を提供することを目的とする。

〔課題解決のための手段〕

本発明は、下記一般式（１）



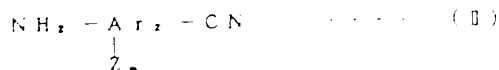
(式中、 n は0、1または2を、 Ar_1 は炭素数5～14の芳香族基を、 X 、 Y は同一または異なる

ナフタレン、ビフェニレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、ベンゾフランジ、ベンゾチオフェン、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、キサントジから誘導される基を挙げることができる。就中、ベンゼンまたはナフタレンから誘導される基が好ましい。

また、一般式(1)において、XおよびYは前記基を示すが、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、フェノキシ基などのエーテル基；アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(*n*-プロピル)アミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基などのアミノ基；メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、フェニルチオ基などのチオエーテル基；シアノ基；ニトロ基；Arの芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、*n*-プロピルエステル基、*n*-ブチルエステル基、フェニルエステル

[illegible]

$-N(R_1)(R_2)$ で表されるアミノ基、 $-OR_1$ で表されるチオエーテル基、 $-OR_1OR_2$ で表されるチオエーテル基、 $-OR_1OR_2OR_3$ で表されるチオエーテル基、 $-COOR_1$ 、 $-O-CO-R_1$ で表されるエステル基、 $-CON(R_1)R_2$ 、 $-N(R_1)(R_2)CO-R_3$ で表されるアミド基、 $-R_1$ で表される炭化水素基からなる群から選ばれた官能基を示し、ここで $R_1 \sim R_3$ は同一または異なり、炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基、または水素原子を示す) で表されるカルボン酸と、一般式 (II)



(式中、Ar₁は炭素数6～12の芳香族基を、Zはハロゲン原子または水素原子を、mは1～8の整数を表す)で表される芳香族シアノアミンとの固溶体からなることを特徴とする新規な芳香族非線形光学材料を提供するものである。

一般式(1)において、Ar₁は炭素数5～14の芳香族基を示す。このAr₁としては、例えばピリジン、ベンゼン、ビフェニル、インデン、

ル基のような $-COOR$ 。で表されるエステル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のような $-O-COOR$ 。で表されるエステル基； Ar の芳香族基から誘導されるカルボン酸のアミノ基とのアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、プロピルアミド基、ジプロピルアミド基、ブチルアミド基、ジブチルアミド基、アニリドのような $-CON(R_1)R_2$ 。で表されるアミド基；ホルミルアミド基、アセチルアミド基、プロピオニルアミド基、ブチリルアミド基、ベンゾイルアミド基のような $-N(R_1)COR_2$ 。で表されるアミド基；あるいはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基のような炭化水素基が挙げられ、好適にはメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、フェノキシ基などのエーテル基；アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基な

どのアミノ基、エチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基などのチオエーテル基；シアノ基；ニトロ基；Ar₁の芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、フェニルエステル基のような-COOR₁で表されるエステル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基のような-O-CO-R₁で表されるエステル基；Ar₁の芳香族基から誘導されるカルボン酸のアモニアとのアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、アニリド基のような-CON(R₁)R₂で表されるアミド基；ホルミルアミド基、アセチルアミド基、ベンゾイルアミド基のような-N(R₁)COR₁で表されるアミド基；あるいはメチル基、エチル基、n-プロピル基のような炭化水素基である。

また、一般式(I)において、XおよびYのいずれかが水素原子の場合、水素原子以外の置換基は-CH=CH-基とp-位またはo-位にあることが好ましく、ともに水素原子以外の場合はp-位およびo-位にあることが好ましい。

は、相互にp-位またはペリ位にあることが好ましい。

ハロゲン原子は、p-位またはペリ位に位置しあうこれらの原子団に対して、複数のハロゲン原子相互は、対称、非対称の位置に置換していてもかまわないが、電子の吸引効果を考えると対称に位置する方が好ましい。

一般式(II)の化合物としては、4-シアノアニリン、2-フルオロ-4-シアノアニリン、3-フルオロ-4-シアノアニリン、2-クロロ-4-シアノアニリン、3-クロロ-4-シアノアニリン、2,6-ジフルオロ-4-シアノアニリン、2,6-ジクロロ-4-シアノアニリン、3,5-ジフルオロ-4-シアノアニリン、3,5-ジクロロ-4-シアノアニリン、テトラフルオロ-4-シアノアニリン、テトラクロロ-4-シアノアニリン、1-シアノ-4-アミノナフタレン、1-シアノ-5-アミノナフタレン、2-シアノ-6-アミノナフタレン、1-シアノ-8-アミノナフタレンなどが好ましく用いられる。

非線形光学効果を高からしめるためには、分子構造として大きな双極子を有することが必要である。この目的のために一般式(I)は、シアノ基、カルボキシル基を同一炭素原子上に存在させる。

また、その分子分極が相互に干渉しあうためには共役系があることが望ましいが、共役長さが長くなると吸収極大が長波長側に伸び、入射光波長、あるいは第2高調波により損傷を生ずる恐れがある。このため、共役長はあまり長くはならない。

一方、一般式(II)において、Ar₂は、炭素数5~10の芳香族基を表す。このAr₂としては、ベンゼン、ピフェニル、インデン、ナフタレン、ビフェニレン、アセナフチレンから誘導される基を挙げることができる。就中、ベンゼン、ナフタレンから誘導される基が好ましい。

また、一般式(II)において、Zは、ハロゲン原子または水素原子を表し、mは1~8の整数を表す。ハロゲン原子としては塩素原子またはフッ素原子が好ましく用いられる。

また、一般式(II)において、-CN、-NH₂、

本発明の固溶体は、一般式(I)のカルボン酸と一般式(II)のシアノアミンとが、モル比で1:5~5:1から好ましく形成される。

固溶体の形成は、熔融物、固相あるいは適当な溶媒の中での混合により実施しうる。かかる溶媒としては、エタノール、メタノールらのアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフランらの環状エーテル類を好ましく挙げることができる。

また、融液から固溶体を形成する方法が操作性の観点からより好ましいが、化合物の安定性の観点から、あまり高温で行うのは好ましくなく、作成するシアノアミン誘導体の融点付近に設定することが、操作性からも安定性からも望ましい。

かくして得られたカルボン酸とシアノアミンとの固溶体は、結晶の形態をとり、成形性に優れ、各種素子に賦形することが可能であり、非線形光学応用分野に適用することができる。

〔実施例〕

以下に実施例を用いて、本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例中、%は特に断らない限

り、断片化するのである。

また、本発明中、第2高調波発生の測定は、次のように行った。

すなわち、エフ・ケー・クルツ (S. K. Kurlitz) 氏によるジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (J. Appl. Phys.) 39巻、3798頁 (1968年) 中に記載されている方法に準拠して本発明の粉末に対して行った。入射光源として、Nd:YAGレーザ (2 KW/2 Hzパルス) の1, 06 μ mの光線を使用、ガラスセル中に充填した粉末サンプルに照射し、発生した緑色光を検知することにより行った。

代表的なカルボン酸の合成例

参考例1「2-シアノ-5-((4-ニメトキシフェニル)-2,4-ペンタジエノン)酸〔化合物(1)〕の合成」

1. 72gの水酸化ナトリウムを含む40%水溶液にシアノ酢酸メチル2,51gを加え、さらに攪拌下にp-メトキシシナマルデヒド2,76gを加えて、85℃に加熱し、40時間

%、H:2,93%、N:12,80%となり、計算値のC:55,02%、H:2,75%、N:12,84%とよい一致を示した。

λ_{max} は、302nmであった。

参考例3「3-((3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロペノン)酸〔化合物(3)〕の合成」

p-ニトロベンズアルデヒド29,76gに代えて、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド25,38gを用いる以外は、参考例2と同様にシアノ酢酸メチルとの反応を水酸化ナトリウム水溶液中で行い、得られた固体をエタノールから再結晶を2回繰り返して目的物19,84gを得た。

融点は206,1℃、元素分析値はC:61,94%、H:4,78%、N:6,04%となり、計算値のC:61,79%、H:4,76%、N:6,01%とよい一致を示した。

λ_{max} は、353nmであった。

赤外吸収スペクトルには、波数2,221 cm^{-1} にCN基、1,595 cm^{-1} 、1,573 cm^{-1} 、

振動を継続した。反応終了後、1N塩酸を加えて固体を回収した。

この固体をメタノール/水混合溶媒で再結晶し、目的物2,1gを得た。このものの融点は230℃、元素分析値は、C:68,00%、H:4,90%、N:5,99%となり、計算値のC:68,10%、H:4,85%、N:6,11%とよい一致を示した。

紫外可視スペクトルの吸収極大波長は、375nm (メタノール溶媒中) であった。

参考例2「2-((3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロペノン)酸〔化合物(2)〕の合成」

12,77gの水酸化ナトリウムを含む40%水溶液にシアノ酢酸メチル30,39gを溶解させたのち、チンソウ雰囲気下にp-ニトロベンズアルデヒド29,76gを加え、51時間攪拌加熱運転を継続した。反応後、12N塩酸に加え、沈殿を回収した。この固体をメタノールから、再結晶を繰り返し、収率51%で結晶を得た。

融点207℃、元素分析値は、C:55,91

1,512 cm^{-1} にベンゼン環ならびに共役二重結合の存在を認めた。

参考例4~9「各種カルボン酸〔化合物(4~9)〕の合成」

参考例3と同様な方法で第1表に示す各種カルボン酸〔化合物(4~9)〕 (それぞれ参考例4~9に対応する) を合成した。

第1表

化合物番号	化学構造	融点℃	λ_{max}
4		229	320
5		226	399
6		288	440
7		210	295
8		212	320
9		238	360

実施例1「固溶体の形成（形成方法（A））」

参考例1で得られた化合物（1）2.0gとp-シアノアニリン（シアノアミン種、C）2.0gを粉末でよく混ぜ合わせ、エタノール60mlに加熱溶解し、均一溶液を室温まで冷却することで4.0gの黄色結晶を得た。

この固体を粉碎し第2高調波発生能を調べたところ、尿素の約3倍の強度を示した。

実施例2「固溶体の形成（形成方法（B））（110℃）」

参考例1で得られた化合物（1）2.0gとp-シアノアニリン（シアノアミン種、C）2.0gを粉末でよく混ぜ合わせ、これを110℃に20分静置した。

混合系は、均一な液状となり室温に冷却すると結晶固体が析出した。

この結晶をよく粉碎して第2高調波発生能を調べたところ、尿素の約3倍の強度を示した。

実施例3「固溶体の形成（形成方法（B））（130℃）」

参考例1で得られた化合物（1）2.0gとテトラフルオロp-シアノアニリン（シアノアミン種、D）2.0gを粉末でよく混ぜ合わせ、これを13℃に20分間静置した。混合系は、均一な液状となり、室温に冷却すると結晶固体が析出した。

これをよく粉碎して、第2高調波発生能を調べたところ、尿素の約5倍の強度を示した。

実施例4～15（固溶体の形成）

実施例1の形成方法（A）または実施例2の形成方法（B）で第2表に示すシアノアミンとの固溶体を作成し、その第2高調波（SHG）発生能（対尿素比）を調べた。

結果を第2表に示す。

ただし、シアノアミン種、Eは1-シアノ-4-アミノナフタレンを表す。

第2表

実施例	化合物番号— シアノアミン種	形成方法 —温度	SHG発生能 (対尿素比)
4	2—D	B—120	5
5	2—C	B—130	3
6	2—C	A	2
7	3—D	B—160	6
8	3—D	A	4
9	4—C	B—130	4
10	4—E	B—130	3
11	5—D	A	2
12	6—C	B—160	2
13	7—D	A	3
14	8—E	B—160	弱い
15	9—C	B—130	5
16	9—D	B—130	4

〔発明の効果〕

本発明のシアノアミン系化合物の反転対称性のない結晶性化合物は、非線形光学効果が大きいので光データ処理、情報処理または光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、あるいは光演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として広く利用することができる。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 白井重隆